

A5

AN 2003-782433 [74] WPIDS
 DNN N2003-626987 DNC C2003-215286
 TI Production of fluorine substituted aromatic compound, useful
 as, e.g.

medicinal or agricultural chemicals, comprises reaction of
 aromatic nitro
 compound with 2,2-difluoroimidazolidine derivative and ionic
 compound.

DC B03 B05 C02 C03 E13 E14 L03 U11

PA (MITA) MITSUI CHEM INC

CYC 1

PI JP 2002348266 A 20021204 (200374)* 10<--

ADT JP 2002348266 A JP 2001-158928 20010528

PRAI JP 2001-158928 20010528

AN 2003-782433 [74] WPIDS

AB JP2002348266 A UPAB: 20031117

NOVELTY - Production of fluorine substituted aromatic
 compounds, comprises

reacting an aromatic nitro compound with a compound (I) and
 an anionic

compound containing a fluorine anion.

DETAILED DESCRIPTION - Production of fluorine
 substituted aromatic

compounds, comprises reacting an aromatic nitro compound with
 a compound

of formula (I) and an ionic compound containing a fluorine
 anion.

R1-R4 = alkyl or aryl (both optionally substituted);

R1+R3 = five- or six-membered ring; and

R1+R2 or R3+R4 = one or two heterocyclic ring(s).

USE - Fluorine substituted aromatic compounds are useful
 as medicinal

or agricultural chemicals, liquid crystal molecules, or as
 their

intermediates.

ADVANTAGE - It has become possible to produce fluorine
 substituted

aromatic compounds simply in high yields.

Dwg.0/0

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-348266

(P2002-348266A)

(43) 公開日 平成14年12月4日 (2002. 12. 4)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード [*] (参考)
C 0 7 C 201/12		C 0 7 C 201/12	4 H 0 0 6
C 0 7 B 39/00		C 0 7 B 39/00	B 4 H 0 3 9
C 0 7 C 205/12		C 0 7 C 205/12	
// C 0 7 B 61/00	3 0 0	C 0 7 B 61/00	3 0 0

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願2001-158928(P2001-158928)	(71) 出願人	000005887 三井化学株式会社 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号
(22) 出願日	平成13年5月28日 (2001. 5. 28)	(72) 発明者	中塚 史朗 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内
		(72) 発明者	岡崎 光樹 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内
		(72) 発明者	関 亮一 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内

最終頁に続く

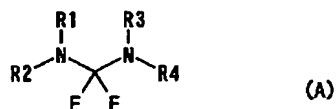
(54) 【発明の名称】 フルオロ置換芳香族化合物の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 簡便で、高収率なフルオロ置換芳香族化合物の製造方法を提供する。

【解決手段】 芳香族ニトロ化合物に、一般式 (A)

【化1】

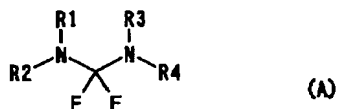


(式中、R 1 ~ R 4 はそれぞれ独立に、アルキル基またはアリール基を示す。また、R 1 と R 3 は、互いに結合して5員環または6員環を形成していてもよく、さらに、R 1 と R 2 または R 3 と R 4 が互いに結合して1個または2個の複素環を形成していてもよい。) で表される化合物およびフッ素アニオンを含むイオン性化合物を併用して反応させることにより、芳香族ニトロ化合物のニトロ基をフッ素置換する。

(2)

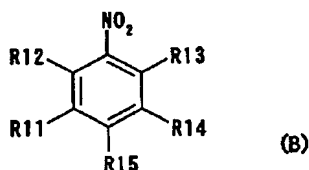
【特許請求の範囲】

【請求項1】 芳香族ニトロ化合物に、一般式 (A)
【化1】



(式中、R1～R4はそれぞれ独立に、置換または無置換のアルキル基もしくは置換または無置換のアリール基を示す。また、R1とR3は、互いに結合して5員環または6員環を形成していてもよく、さらに、R1とR2またはR3とR4が互いに結合して1個または2個の複素環を形成していてもよい。)で表される化合物およびフッ素アニオンを含むイオン性化合物を併用して反応させることにより、芳香族ニトロ化合物のニトロ基をフッ素置換反応することを特徴とするフルオロ置換芳香族化合物の製造方法。

【請求項2】 芳香族ニトロ化合物が、一般式 (B)
【化2】



(式中、R11は、電子吸引性基を示す。また、R12～R15はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、スルホニル基、置換または無置換の飽和あるいは不飽和のアルキル基、置換または無置換の飽和あるいは不飽和のシクロアルキル基、もしくは置換または無置換のアリール基を示す。また、R13～R15は、隣接する2個以上の基が互いに結合し、ヘテロ原子を含んでもよい1個以上の芳香族環または脂肪族環を形成していてもよい。)で表される化合物である請求項1記載のフルオロ置換芳香族化合物の製造方法。

【請求項3】 一般式 (B) で表される化合物の、R11が、ニトロ基またはシアノ基である、請求項2記載の製造方法。

【請求項4】 フッ素アニオンを含むイオン性化合物が、フッ化水素、フッ化金属塩、フッ化アンモニウム塩、フッ化ホスホニウム塩から選ばれる一種又は二種以上である請求項1から3記載のフルオロ置換芳香族化合物の製造方法。

【請求項5】 フッ素アニオンを含むイオン性化合物が、フッ化カリウムである請求項1から4記載のフルオロ置換芳香族化合物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、芳香族ニトロ化合物を脱ニトロフッ素化することによる、フルオロ置換芳

香族化合物の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 フルオロ置換芳香族化合物は、例えば、医薬及びその中間体、農薬及びその中間体、液晶性分子及びその中間体等として有用であることが知られている。

【0003】 従来、フルオロ置換芳香族化合物の製造方法としては、例えば、対応する原料をフッ素あるいは親電子的フッ素化剤等を用いて親電的にフッ素化する方法が挙げられる。但し、この親電的フッ素化反応は、芳香族環に対して位置選択的な反応を行うことが難しい場合が多く、位置選択的な反応が可能な場合においても、それが所望の置換位置でない場合もある。また、フッ素を用いた反応では、フッ素の反応性が極めて高いことにより、工業的に実施するのは安全上問題があり、反応のコントロールも困難である。フッ化キセノンまたはN-フルオロピリジニウム系フッ素化剤のような親電的フッ素化剤を用いる場合は、親電的フッ素化剤の製造において、フッ素が用いられるため、安全上、反応制御上困難であること、及び、これに伴って、フッ素化剤自身が高価であることが問題となる。

【0004】 また、フルオロ置換芳香族化合物を更にハロゲン化、ニトロ化、アシル化あるいはアルキル化等の反応をし、異なるフルオロ置換芳香族化合物を得る方法もある。これに関しても、位置選択的な反応が行えるとは限らない。

【0005】 位置選択的なフッ素化反応を利用したフルオロ置換芳香族化合物の製造方法としては、ジアゾニウム塩の分解によるフッ素化反応、いわゆるシーマン反応が挙げられる。但し、この方法は、ジアゾニウム塩の爆発性により、工業的に実施することは難しい。

【0006】 他の位置選択的なフッ素化反応を利用したフルオロ置換芳香族化合物の製造方法としては、例えば、芳香族ハロゲン化合物をハロゲン交換しフルオロ置換芳香族化合物を製造する方法が挙げられる。しかしながら、ハロゲン交換によりフッ素原子を高収率で導入できるのは、電子吸引基がオルトまたはパラ位にある場合に限られ、その他の場合、ハロゲン交換反応は極めて低収率である。

【0007】 さらに他の位置選択的なフッ素化反応を利用したフルオロ置換芳香族化合物の製造方法としては、芳香族ニトロ化合物からの脱ニトロフッ素化反応を利用する方法が挙げられる。この方法では、メタ位に電子吸引基を有する化合物についても脱ニトロフッ素化反応が進行し、フルオロ置換芳香族化合物を製造することができる。

【0008】 従来の芳香族ニトロ化合物を脱ニトロフッ素化することによる、フルオロ置換芳香族化合物の製造方法としては、非プロトン性極性溶媒中、スプレードライフッ化カリウム等の金属フッ化物塩、2フッ化フタロ

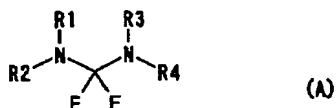
(3)

イル等の活性ハロゲン化合物および触媒としてテトラフェニルホスホニウム塩を共存させ、150～200℃で反応させる方法（特開平3-44335号公報）等がある。しかしながら、この方法では、目的物と同時に酸無水物等の不安定で回収の困難な化合物が同時に生成するという問題点があった。

【0009】一方、一般式（A）

【0010】

【化3】



（式中、R1～R4はそれぞれ独立に、置換または無置換のアルキル基もしくは置換または無置換のアリール基を示す。また、R1とR3は、互いに結合して5員環または6員環を形成していてもよく、さらに、R1とR2またはR3とR4が互いに結合して1個または2個の複素環を形成していてもよい。）で表される化合物は、特開2000-38370号公報に記載されているように、フッ素を用いることなく製造することができる求核的フッ素化剤として知られており、この化合物（A）を用いたフッ素化反応としては、脂肪族性水酸基をフッ素原子に置換する反応、ケトン基あるいはアルデヒド基の酸素原子を2つのフッ素原子に置換する反応、カルボン酸化合物を酸フルオライドに変換する反応、電子吸引性基を有する芳香環に結合したフッ素以外のハロゲン原子をフッ素原子に置換する反応等が知られているが、ニトロ基を直接、脱ニトロフッ素化する反応は知られていない。

【0011】

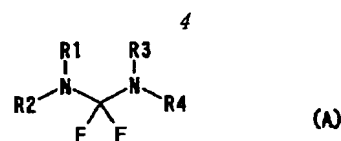
【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、フッ素等によるフッ素化反応を行うよりも安全で、位置選択的なフッ素原子の導入が可能であり、さらに、ハロゲン交換反応を利用する技術よりも汎用性が広いという特徴を備えた、芳香族ニトロ化合物の脱ニトロフッ素化技術について、上記技術の問題点、すなわち、酸無水物等の回収困難な化合物の同時生成の問題を解決し、簡便で高収率なフルオロ置換芳香族化合物の製造方法を提供することである。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、フルオロ置換芳香族化合物の製造方法、特に脱ニトロフッ素化技術を利用したフルオロ置換芳香族化合物の製造方法に関し鋭意検討を行った結果、芳香族ニトロ化合物に、一般式（A）

【0013】

【化4】

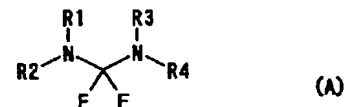


（式中、R1～R4は前記と同じ意味を表す。）で表される化合物と、フッ素アニオンを含むイオン性化合物を同時に作用させることで、酸無水物の同時生成なしに、フルオロ置換芳香族化合物を製造できること、および、それぞれを単独で作用させる場合に比べて、高収率で、極めて速やかに反応が進行することを見出し、本発明を完成するに至った。

【0014】すなわち、本発明は、芳香族ニトロ化合物と、一般式（A）

【0015】

【化5】



（式中、R1～R4は前記と同じ意味を表す。）で表される化合物およびフッ素アニオンを含むイオン性化合物を併用して反応させることにより、芳香族ニトロ化合物のニトロ基をフッ素置換反応することの特徴とするフルオロ置換芳香族化合物の製造方法に関するものである。

【0016】

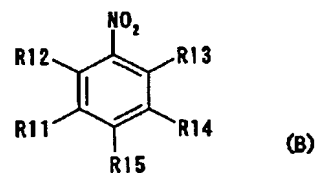
【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。

【0017】本発明に係る芳香族ニトロ化合物とは、環内にヘテロ原子を含んでもよい芳香族化合物で、芳香環の置換基としてニトロ基を少なくとも1つ以上含む化合物である。具体的には、ニトロベンゼン誘導体、ニトロナフタレン誘導体、ニトロアントラセン誘導体、ニトロピリジン誘導体、ニトロピリミジン誘導体、ニトロピラジン誘導体、ニトロキノリン誘導体、ニトロイソキノリン誘導体等があげられる。

【0018】本発明に係る好ましい芳香族ニトロ化合物は、一般式（B）

【0019】

【化6】



（式中、R11は、電子吸引性基を示す。また、R12～R15はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、スルホニル基、置換または無置換の飽和あるいは不飽和のアルキル基、置換または無置換の飽和あるいは不飽和のシクロアルキル基、もしくは置換または無置換のアリール基を示す。また、R13～R

(4)

5

15は、隣接する2個以上の基が互いに結合し、ヘテロ原子を含んでもよい1個以上の芳香族環または脂肪族環を形成してもよい。)で表される化合物である。

【0020】一般式(B)において、R11は、電子吸引性基である。電子吸引性基の例としては、例えば、ニトロ基、シアノ基、ハロゲン原子またはスルホニル基等が挙げられ、好ましくは、ニトロ基またはシアノ基であり、特に好ましくはニトロ基である。

【0021】また、R12~R15はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、スルホニル基、置換または無置換の飽和あるいは不飽和のアルキル基、置換または無置換の飽和あるいは不飽和のシクロアルキル基、もしくは置換または無置換のアリール基を示し、好ましくは、水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、スルホニル基、炭素数1~10の置換または無置換の飽和あるいは不飽和のアルキル基、炭素数3~10の置換または無置換の飽和あるいは不飽和のシクロアルキル基、もしくは炭素数6~12の置換または無置換のアリール基を示し、さらに好ましくは、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、炭素数1~10の置換または無置換の飽和あるいは不飽和のアルキル基、炭素数3~10の置換または無置換の飽和あるいは不飽和のシクロアルキル基、もしくは炭素数6~12の置換または無置換のアリール基を示し、特に好ましくは水素原子、シアノ基、炭素数1~10の置換または無置換の飽和あるいは不飽和のアルキル基、炭素数3~10の置換または無置換の飽和あるいは不飽和のシクロアルキル基、もしくは炭素数6~12の置換または無置換のアリール基を示す。

【0022】尚、本明細書においては、アリール基とは、炭素環式芳香族基(例えば、フェニル基、ナフチル基等)、および複素環式芳香族基(例えば、ピリジル基)を包含するものである。

【0023】一般式(B)中で、R12~R15のアルキル基は、置換基を有していてもよく、例えば、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、シクロアルキル基、アリール基、アルコキシ基、シクロアルキルオキシ基、アリールオキシ基で置換されていてもよい。

【0024】R12~R15のシクロアルキル基は、置換基を有していてもよく、例えば、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、シクロアルキルオキシ基、アリールオキシ基で置換されていてもよい。

【0025】R12~R15のアリール基は、置換基を有していてもよく、例えば、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルコキシ基、シクロアルキルオキシ基、アリールオキシ基で置換されていてもよい。

【0026】R12~R15の具体例としては、例えば、水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ

6

素原子、ニトロ基、シアノ基、スルホニル基、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、*n*-ノニル基、*n*-デシル基、シクロヘキシル基、4-メチルシクロヘキシル基、シクロヘキシルメチル基、フルオロメチル基、トリフルオロメチル基、メトキシメチル基、2-メトキシエチル基、3-イソプロポキシプロピル基、4-イソブトキシヘキシル基、ベンジル基、フェネチル基、3-フェニル-*n*-プロピル基、クミル基、4-メチルベンジル基、4-クロロベンジル基、6-フェニル-*n*-ブチル基、プロベニル基、3-ブテニル基、4-メトキシ-2-ブテニル基、スチリル基、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、2-エチルフェニル基、4-エチルフェニル基、2,4-ジメチルフェニル基、3,4-ジメチルフェニル基、3,5-ジメチルフェニル基、3-メチル-4-エチル-5-*n*-プロピルフェニル基、4-ヘキシルフェニル基、2-メトキシフェニル基、3-メトキシフェニル基、4-メトキシフェニル基、4-エトキシフェニル基、4-*n*-ブトキシフェニル基、2-クロロフェニル基、3-クロロフェニル基、4-クロロフェニル基、2,4-ジクロロフェニル基、3,5-ジクロロフェニル基、2-クロロ-4-メチルフェニル基、3-クロロ-4-メチルフェニル基、3-クロロ-4-メトキシフェニル基、3-シアノフェニル基、5-クロロ-2-ナフチル基、2-ピリジル基、3-ピリジル基、4-ピリジル基、4-メチル-2-ピリジル基、4-ニトロ-2-ピリジル基、4-クロロ-2-ピリジル基、2-フルオロ-4-ピリジル基、3-シクロヘキセニル基、4-クロロシクロヘキセニル基等が挙げられるが、本発明はこれらの例に制限されるものではない。

【0027】また、R13~R15から選ばれる2以上の基は互いに結合して、置換している炭素原子と共に、ヘテロ原子を含んでもよい芳香族環または脂肪族環を形成していてもよく、好ましくは炭素数6~12の置換または無置換の芳香族環、あるいは炭素数5~10の置換または無置換の脂肪族環を形成していてもよい。

【0028】係る芳香族環の具体例としては、例えば、ベンゼン環、ナフタレン環、ピリジン環などが挙げられる。

【0029】係る脂肪族環の具体例としては、例えば、シクロペンテン環、シクロヘキセン環、シクロオクテン環、シクロデセン環、ノルボルナン環などが挙げられる。

【0030】尚、芳香族環、脂肪族環は置換基を有していてもよく、例えば、R12~R15で挙げた置換基で単置換または多置換されていてもよい。

【0031】本発明に係る芳香族ニトロ化合物の例とし

50

(5)

7

ては、ニトロベンゼン、2-ニトロナフタレン、2-ニトロピリジン、1, 3-ジニトロベンゼン、1, 3-ジニトロナフタレン、1-ニトロ-3-シアノナフタレン、1-ニトロ-3, 5-ジクロロベンゼン、2, 4-ジニトロトルエン、2, 6-ジニトロトルエン、3, 5-ジニトロトルエン、1-シアノ-3-ニトロベンゼン、1, 3-ジニトロ-5-フルオロベンゼン、1, 3-ジニトロ-5-クロロベンゼン、1, 3-ジニトロ-5-シアノベンゼン、2, 4-ジニトロピリジン、3-ニトロ-5-シアノピリジン、2-ニトロ-3, 5-ジフルオロピリジン、2, 4-ジニトロキノリン、2-ニトロ-4-シアノキノリン、

【0032】好ましくは、1, 3-ジニトロベンゼン、1, 3-ジニトロナフタレン、1-ニトロ-3-シアノナフタレン、2, 4-ジニトロトルエン、2, 6-ジニトロトルエン、3, 5-ジニトロトルエン、1-シアノ-3-ニトロベンゼン、特に好ましくは、1, 3-ジニトロベンゼン、2, 4-ジニトロトルエン、2, 6-ジニトロトルエン、3, 5-ジニトロトルエン等が挙げられるが、これらに限られるものではない。

【0033】一般式(A)中、R1~R4はそれぞれ独立に、置換または無置換のアルキル基または置換または無置換のアリール基を表す。

【0034】置換または無置換のアルキル基とは、ハロゲン原子、アリール基、アルコキシ基あるいはアリールオキシ基で置換されたアルキル基または無置換のアルキル基を表し、置換または無置換のアリール基としては、アルキル基、アルコキシ基あるいはアリールオキシ基で置換されたアリール基または無置換のアリール基を表す。

【0035】その具体例としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、シクロヘキシル基、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、2-エチルフェニル基、3-エチルフェニル基、4-エチルフェニル基、2, 4-ジメチルフェニル基、3, 4-ジメチルフェニル基、3, 5-ジメチルフェニル基、2-メトキシエチル基、2-エトキシエチル基、2-エトキシプロピル基、4-メトキシフェニル基、3-メトキシフェニル基、2-メトキシフェニル基、2-プロポキシエチル基、2-(フルオロメトキシ)エチル基、2-

(2, 2, 2-トリフルオロエトキシ)エチル基、4-メチル-3-メトキシ-2-ペンチル基、2-メチル-4-メトキシ-3-ヘキシル基、2-フェノキシエチル基、2-(4-メチルフェニル)エチル基、3-(4-クロロフェニル)プロピル基、2, 2, 2-トリクロロエチル基、2-クロロエチル基等が挙げられる。

【0036】R1~R4は、好ましくは、アリール基で

8

置換されたアルキル基もしくは無置換のアルキル基またはアルキル基で置換されたアリール基もしくは無置換のアリール基を表し、その具体例としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、シクロヘキシル基、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、2-エチルフェニル基、3-エチルフェニル基、4-エチルフェニル基、2, 4-ジメチルフェニル基、3, 4-ジメチルフェニル基、3, 5-ジメチルフェニル基等が挙げられるが、これらの例に制限されるものではない。

【0037】また、R1とR3は、互いに結合して5員環または6員環を形成していてもよく、さらに、R1とR2またはR3とR4が互いに結合して1個または2個の複素環を形成していてもよい。

【0038】一般式(A)で表される化合物は、具体例として、例えば、以下のようなものが挙げられる。2, 2-ジフルオロ-1-(2-トリフルオロメトキシプロピル)-3-(2-メトキシエチル)イミダゾリジン、2, 2-ジフルオロ-1-(1-メトキシ-2-プロピル)-3-(2-メトキシエチル)-4-フルオロイミダゾリジン、2, 2-ジフルオロ-1-(2-メチル-2-メトキシプロピル)-3-(2-メトキシエチル)-4-トリフルオロメチルイミダゾリジン、2, 2-ジフルオロ-1-(2-フルオロメチル-1-メトキシ-2-プロピル)-3-(2-メトキシエチル)-4-メチルイミダゾリジン、2, 2-ジフルオロ-1-(1, 1, 1-トリフルオロ-3-トリフルオロメトキシ-2-ブチル)-3-(2-メトキシエチル)イミダゾリジン、2, 2-ジフルオロ-1-(3-メチル-3-トリフルオロメトキシ-2-ブチル)-3-(2-メトキシエチル)-4-クロロイミダゾリジン、2, 2-ジフルオロ-1-(2-トリフルオロメチル-3-メトキシ-2-ブチル)-3-(2-メトキシエチル)-4-ヨドイミダゾリジン、2, 2-ジフルオロ-1-(2, 3-ジメチル-3-メトキシ-2-ブチル)-3-(2-メトキシエチル)-4-プロモイミダゾリジン、2, 2-ジフルオロ-1-(2-メトキシ-2-エチルブチル)-3-(2-メトキシエチル)-4-トリフルオロメチルイミダゾリジン、2, 2-ジフルオロ-1-(2, 3-ジメチル-2-メトキシブチル)-3-(2-メトキシエチル)-4-(2, 2, 2-トリフルオロエチル)イミダゾリジン、2, 2-ジフルオロ-1-(1-メトキシ-4, 4, 4-トリフルオロ-2-ブチル)-3-(2-メトキシエチル)イミダゾリジン、2, 2-ジフルオロ-1-(3-メチル-1-メトキシ-4-フルオロ-2-ブチル)-3-(2-メトキシエチル)イミダゾリジン、2, 2-ジフルオロ-1-(3-メトキシ-3-エチル-2-ペンチル)-3-(2-

(6)

9

メトキシエチル) - 4 - プロモイミダゾリジン、2, 2 - ジフルオロ - 1 - (2, 4 - ジメチル - 3 - メトキシ - 2 - ペンチル) - 3 - (2 - メトキシエチル) イミダゾリジン、2, 2 - ジフルオロ - 1 - (2 - メトキシ - 3 - ペンチル) - 3 - (2 - トリフルオロメトキシエチル) - 4 - トリフルオロメチルイミダゾリジン、2, 2 - ジフルオロ - 1 - (4 - メチル - 2 - メトキシ - 3 - ペンチル) - 3 - (4 - メトキシ - 3 - ヘキシル) - 4, 4 - ジフルオロイミダゾリジン、2, 2 - ジフルオロ - 1 - (4 - メトキシ - 3 - ヘキシル) - 3 - (2 - エトキシエチル) - 4, 4, 5, 5 - テトラフルオロイミダゾリジン、2, 2 - ジフルオロ - 1 - (2 - メチル - 4 - メトキシ - 3 - エチル - 3 - ヘキシル) - 3 - (2 - メトキシエチル) イミダゾリジン、2, 2 - ジフルオロ - 1 - (3, 5 - ジメチル - 4 - メトキシ - 3 - ヘキシル) - 3 - (2 - メトキシエチル) イミダゾリジン、2, 2 - ジフルオロ - 1 - (2, 3, 4, 5 - テトラメチル - 4 - メトキシ - 3 - ヘキシル) - 3 - (2 - メトキシエチル) イミダゾリジン、

【0039】2, 2 - ジフルオロ - 1, 3 - ビス(2 - トリフルオロメトキシエチル) - 4 - メチルイミダゾリジン、2, 2 - ジフルオロ - 1, 3 - ビス(2 - メトキシプロピル) - 4, 4 - ビス(トリフルオロメチル) イミダゾリジン、2, 2 - ジフルオロ - 1, 3 - ビス(2 - メトキシプロピル) - 4, 5 - ジメチルイミダゾリジン、2, 2 - ジフルオロ - 1, 3 - ビス(2 - メトキシ - 3 - ペンチル) - 4, 4, 5 - トリメチルイミダゾリジン、2, 2 - ジフルオロ - 1, 3 - ビス(4 - メトキシ - 3 - ヘキシル) - 4, 4, 5, 5 - テトラメチルイミダゾリジン、

【0040】2, 2 - ジフルオロ - 1, 3 - ビス(2 - メトキシ - 3 - ヘキシル) - 4 - エチルイミダゾリジン、2, 2 - ジフルオロ - 1, 3 - ビス(2 - トリフルオロメトキシエチル) - 4, 4 - ジエチルイミダゾリジン、2, 2 - ジフルオロ - 1, 3 - ビス(2 - メトキシプロピル) - 4, 5 - ジエチルイミダゾリジン、2, 2 - ジフルオロ - 1, 3 - ビス(2 - メトキシプロピル) - 4, 4, 5 - トリス(パーフルオロエチル) イミダゾリジン、2, 2 - ジフルオロ - 1, 3 - ビス(2 - メトキシ - 3 - ペンチル) - 4, 4, 5, 5 - テトラエチルイミダゾリジン、

【0041】2, 2 - ジフルオロ - 1, 3 - ビス(2 - メトキシ - 1 - フルオロエチル) - 4 - プロピルイミダゾリジン、2, 2 - ジフルオロ - 1, 3 - ビス(2 - メトキシ - 1 - クロロエチル) - 4, 4 - ジプロピルイミダゾリジン、2, 2 - ジフルオロ - 1, 3 - ビス(2 - メトキシ - 1 - フルオロエチル) - 4, 5 - ジプロピルイミダゾリジン、2, 2 - ジフルオロ - 1, 3 - ビス(2 - メトキシ - 1 - フルオロエチル) - 4, 4, 5 - トリプロピルイミダゾリジン、2, 2 - ジフルオロ -

10

1, 3 - ビス(2 - メトキシ - 1 - フルオロエチル) - 4, 4, 5, 5 - テトラプロピルイミダゾリジン、
【0042】2, 2 - ジフルオロ - 1, 3 - ビス(2 - メトキシ - 1 - フルオロエチル) - 4 - (2 - プロピル) イミダゾリジン、2, 2 - ジフルオロ - 1, 3 - ビス(2 - メトキシ - 1 - フルオロエチル) - 4, 4 - ビス(2 - プロピル) イミダゾリジン、2, 2 - ジフルオロ - 1, 3 - ビス(2 - メトキシ - 1 - フルオロエチル) - 4, 5 - ビス(2 - プロピル) イミダゾリジン、2, 2 - ジフルオロ - 1, 3 - ビス(2 - メトキシ - 1 - フルオロエチル) - 4, 4, 5 - トリス(1, 1, 1 - トリフルオロ - 2 - プロピル) イミダゾリジン、2, 2 - ジフルオロ - 1, 3 - ビス(2 - メトキシ - 1 - フルオロエチル) - 4, 4, 5, 5 - テトラキス(2 - プロピル) イミダゾリジン、

【0043】2, 2 - ジフルオロ - 1, 3 - ビス(2 - メトキシエチル) - 4 - トリフルオロメチル - 5 - プロピルイミダゾリジン、2, 2 - ジフルオロ - 1, 3 - ビス(2 - メトキシ - 1 - フルオロエチル) - 4 - メチル - 4 - エチルイミダゾリジン、2, 2 - ジフルオロ - 1, 3 - ビス(2 - メトキシプロピル) - 4, 5 - ジエチル - 4 - (1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロ - 2 - プロピル) イミダゾリジン、2, 2 - ジフルオロ - 1, 3 - ビス(2 - トリフルオロメトキシエチル) - 4, 4, 5 - トリメチル - 5 - エチルイミダゾリジン、2, 2 - ジフルオロ - 1, 3 - ビス(2 - メトキシプロピル) - 4, 5 - ジメチル - 4, 5 - ジエチルイミダゾリジン、

【0044】2, 2 - ジフルオロ - 1, 3 - ビス(2 - フルオロメトキシエチル) - 4 - フルオロイミダゾリジン、2, 2 - ジフルオロ - 1, 3 - ビス(2 - メトキシ - 1 - フルオロエチル) - 4, 4 - ジフルオロイミダゾリジン、2, 2 - ジフルオロ - 1, 3 - ビス(2 - メトキシプロピル) - 4, 5 - ジフルオロイミダゾリジン、2, 2 - ジフルオロ - 1, 3 - ビス(2 - メトキシ - 3 - ペンチル) - 4, 4, 5 - トリフルオロイミダゾリジン、2, 2 - ジフルオロ - 1, 3 - ビス(2 - トリフルオロメトキシ - 3 - ペンチル) - 4, 4, 5, 5 - テトラフルオロイミダゾリジン、

【0045】2, 2 - ジフルオロ - 1, 3 - ビス(2 - メトキシ - 1 - フルオロエチル) - 4 - クロロイミダゾリジン、2, 2 - ジフルオロ - 1, 3 - ビス(2 - メトキシプロピル) - 4, 4 - ジクロロイミダゾリジン、2, 2 - ジフルオロ - 1, 3 - ビス(2 - メトキシ - 3 - ペンチル) - 4, 5 - ジクロロイミダゾリジン、2, 2 - ジフルオロ - 1, 3 - ビス(2 - トリフルオロメトキシ - 3 - ペンチル) - 4, 4, 5 - トリクロロイミダゾリジン、2, 2 - ジフルオロ - 1, 3 - ビス(2 - フルオロメトキシエチル) - 4, 4, 5, 5 - テトラクロロイミダゾリジン、

50

(7)

11

【0046】2, 2-ジフルオロ-1, 3-ビス(3-メチル-2-メトキシブチル)-4-プロモイミダゾリジン、2, 2-ジフルオロ-1, 3-ビス(1-メトキシ-4, 4, 4-トリフルオロ-2-ブチル)-4, 4-ジプロモイミダゾリジン、2, 2-ジフルオロ-1, 3-ビス(2-メトキシ-1-クロロエチル)-4, 5-ジプロモイミダゾリジン、2, 2-ジフルオロ-1, 3-ビス(2-メトキシ-1-プロモエチル)-4, 4, 5-トリプロモイミダゾリジン、2, 2-ジフルオロ-1, 3-ビス(4-メトキシ-3-ヘキシル)-4, 4, 5, 5-テトラプロモイミダゾリジン、

【0047】2, 2-ジフルオロ-1, 3-ビス(1-メトキシ-4, 4, 4-トリフルオロ-2-ブチル)-4-ヨードイミダゾリジン、2, 2-ジフルオロ-1, 3-ビス(3-メチル-2-メトキシブチル)-4, 4-ジヨードイミダゾリジン、2, 2-ジフルオロ-1, 3-ビス(2-メトキシ-1-プロモエチル)-4, 5-ジヨードイミダゾリジン、2, 2-ジフルオロ-1, 3-ビス(4-メトキシ-3-ヘキシル)-4, 4, 5-トリヨードイミダゾリジン、2, 2-ジフルオロ-1, 3-ビス(2-メトキシ-1-クロロエチル)-4, 4, 5, 5-テトラヨードイミダゾリジン、

【0048】2, 2-ジフルオロ-1, 3-ビス(2-メトキシ-1, 1-ジフルオロエチル)-4-フルオロ-5-ヨードイミダゾリジン、2, 2-ジフルオロ-1, 3-ビス(2-メトキシ-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエチル)-4, 4-ジフルオロ-5-クロロイミダゾリジン、2, 2-ジフルオロ-1, 3-ビス(2-メトキシブチル)-4-クロロ-4-プロモイミダゾリジン、2, 2-ジフルオロ-1, 3-ビス(2-メトキシプロピル)-4, 4, 5-トリクロロ-5-プロモイミダゾリジン、2, 2-ジフルオロ-1, 3-ビス(2-メトキシ-1-フルオロブチル)-4, 5-ジフルオロ-4, 5-ジクロロイミダゾリジン、

【0049】2, 2-ジフルオロ-1, 3-ビス(2-メトキシエチル)-4-メチル-5-ヨードイミダゾリジン、2, 2-ジフルオロ-1, 3-ビス(2-メトキシエチル)-4, 4-ジメチル-5-クロロイミダゾリジン、2, 2-ジフルオロ-1, 3-ビス(2-メトキシエチル)-4-クロロ-4-プロモ-5-エチルイミダゾリジン、2, 2-ジフルオロ-1, 3-ビス(2-メトキシエチル)-4, 5-ジメチル-5-プロモイミダゾリジン、2, 2-ジフルオロ-1, 3-ビス(2-メトキシエチル)-4-フルオロ-4, 5-ジメチルイミダゾリジン、

【0050】2, 2-ジフルオロ-1, 3-ビス(2-トリフルオロメトキシ-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエチル)-4, 4, 5, 5-テトラフルオロイミダゾリジン、2, 2-ジフルオロ-1, 3-ビス(2-トリフルオロメトキシ-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエ

12

チル)-4, 4, 5, 5-テトラ(トリフルオロメチル)イミダゾリジン、2, 2-ジフルオロ-1, 3-ビス(2-トリフルオロメトキシ-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエチル)-4, 5-ジフルオロ-4, 5-ビス(トリフルオロメチル)イミダゾリジン、2, 2-ジフルオロ-1-(2-メトキシエチル)-3-メチルイミダゾリジン、2, 2-ジフルオロ-1-(2-メトキシエチル)-3-エチルイミダゾリジン、2, 2-ジフルオロ-1-(2-メトキシエチル)-3-プロピルイミダゾリジン、2, 2-ジフルオロ-1-(2-メトキシエチル)-3-(2-プロピル)イミダゾリジン、2, 2-ジフルオロ-1-(2-エトキシエチル)-3-メチルイミダゾリジン、

【0051】2, 2-ジフルオロ-1-(2-メチル-2-メトキシプロピル)-3-エチルイミダゾリジン、2, 2-ジフルオロ-1-(2-メトキシエチル)-3-(2-プロピル)-4-メチル-5-ヨードイミダゾリジン、2, 2-ジフルオロ-1-(2-フルオロメチル-1-メトキシ-2-プロピル)-3-エチル-4-メチルイミダゾリジン、2, 2-ジフルオロ-1-(2-メトキシプロピル)-3-メチル-4, 5-ジメチルイミダゾリジン、2, 2-ジフルオロ-1-(2-メトキシ-1-フルオロエチル)-3-エチル-4, 5-ジプロピルイミダゾリジン、2, 2-ジフルオロ-1-(2-メトキシ-1-フルオロエチル)-3, 4-ジメチル-4-エチルイミダゾリジン、2, 2-ジフルオロ-1-(2-メトキシブチル)-3-トリフルオロメチル-4, 5-ジフルオロイミダゾリジン、2, 2-ジフルオロ-1-(2-メトキシ-1-フルオロエチル)-3-(2-プロピル)-4-クロロイミダゾリジン、2, 2-ジフルオロ-1-(4-メトキシ-3-ヘキシル)-3-プロピル-4, 4, 5-トリヨードイミダゾリジン、

【0052】2, 2-ジフルオロ-1-(2-メトキシ-1, 1-ジフルオロエチル)-3-エチル-4-フルオロ-5-ヨードイミダゾリジン、2, 2-ジフルオロ-1-(2-メトキシエチル)-3, 4-ジメチル-5-ヨードイミダゾリジン、2, 2-ジフルオロ-1-(2-トリフルオロメトキシ-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエチル)-3-トリフルオロメチルイミダゾリジン、2, 2-ジフルオロ-1-(2-トリフルオロメトキシ-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエチル)-3-トリフルオロメチル-4, 4, 5, 5-テトラフルオロイミダゾリジン

【0053】好ましくは、以下のようなものが挙げられる。ビス(ジメチルアミノ)ジフルオロメタン、ビス(ジエチルアミノ)ジフルオロメタン、ビス(ジプロピルアミノ)ジフルオロメタン、ビス(ジイソプロピルアミノ)ジフルオロメタン、ビス(ジ-n-ブチルアミノ)ジフルオロメタン、ビス(ジイソブチルアミノ)ジ

(8)

13

フルオロメタン、ビス(ジ-tert-ブチルアミノ)ジフルオロメタン、ビス(ジ-n-ペンチルアミノ)ジフルオロメタン、ビス(ジ-n-メチルシクロヘキシルアミノ)ジフルオロメタン、N,N-ジメチルアミノ-N'-メチル-N'-フェニルアミノジフルオロメタン、ビス(ピペリジノ)ジフルオロメタン、2,2-ジフルオロ-1,3-ジメチル-イミダゾリジン、2,2-ジフルオロ-1,3-ジエチル-イミダゾリジン、2,2-ジフルオロ-1,3-ジ(n-プロピル)イミダゾリジン、2,2-ジフルオロ-1,3-ジ(イソプロピル)イミダゾリジン、2,2-ジフルオロ-1,3-ジ(n-ブチル)イミダゾリジン

【0054】さらに好ましくは、以下のようなものが挙げられる。2,2-ジフルオロ-1,3-ジメチル-イミダゾリジン、2,2-ジフルオロ-1,3-ジブチルイミダゾリジン、特に好ましくは、2,2-ジフルオロ-1,3-ジメチル-イミダゾリジンである。ただし、本発明はこれらの例示化合物に制限されるものではない。

【0055】これらの一般式(A)で表される化合物、例えば、2,2-ジフルオロ-1,3-ジメチル-イミダゾリジンは、例えば、特開平2000-38370号公報に記載されている方法等により製造することができる。すなわち、例えば、クロロホルムアミジニウムクロリドとフッ化カリウムを、アセトニトリル中で作用させること等で、製造することができる。

【0056】本発明は、出発原料として用いる芳香族ニトロ化合物の種類に応じて、さまざまな芳香族ニトロ化合物の芳香族性ニトロ基をフッ素原子に置換し、さまざまなフルオロ置換芳香族化合物を製造することができる。

【0057】芳香族ニトロ化合物が、ニトロ基を2つ以上持つ場合、反応条件を選択することで、2つ以上のニトロ基のうち、一部のニトロ基のみを脱ニトロフッ素化することもできる。

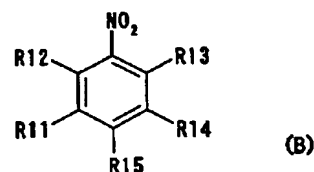
【0058】本発明において、フッ素アニオンを含むイオン性物質とは、水溶液中でフッ素イオンを生成するという性質を有するものであり、例えば、フッ化カリウム、フッ化ナトリウム、フッ化銀(I)、フッ化リチウム等のフッ化物金属塩、テトラメチルアンモニウムフルオライド等のフッ化物アンモニウム塩、テトラフェニルホスホニウムフルオライド等のフッ化物ホスホニウム塩、フッ化水素等がある。好ましくは、フッ化カリウム、テトラメチルアンモニウムフルオライド等であり、特に好ましくは、フッ化カリウムである。また、フッ化カリウムは、スプレードライ品が好ましい。フッ化水素としては、ピリジン等の塩基性溶媒中に存在するポリフッ化水素を用いることもできる。これらは、二種以上混合して使用することも可能である。

【0059】例えば、一般式(B)

14

【0060】

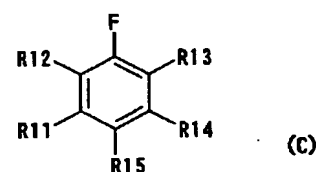
【化7】



(式中、R11~R15は、前記と同じ意味を示す。) 10
で表される化合物を原料として用いた場合、一般式(C)

【0061】

【化8】



(式中、R11~R15は、前記の一般式(B)中と同じ意味を示す。) 20
で表される化合物等を製造することができる。

【0062】本発明において、芳香族ニトロ化合物より、フルオロ置換芳香族化合物を製造する場合、一般式(A)で表される化合物の使用量は、芳香族ニトロ化合物のフッ素に置換されるニトロ基に対して0.01当量以上あればよく、反応効率及び経済性を考えると、1~10当量使用することが好ましく、1~2当量使用することがさらに好ましい。芳香族ニトロ化合物のフッ素に置換されるニトロ基に対して1当量未満では、未反応の芳香族ニトロ化合物が残存し、不十分である場合が多い。但し、一般式(A)で表される化合物の使用量は、これに制限されるものではなく、フルオロ置換芳香族化合物の反応液からの精製工程において、未反応の一般式(A)で表される化合物が精製を困難にする場合、精製工程を容易に行うために、あるいは、一般式(A)の化合物に対して生成物の選択性を向上させる目的で、芳香族ニトロ化合物のフッ素に置換されるニトロ基に対して1当量未満の一般式(A)で表される化合物を反応に用いることもできる。 30
40

【0063】尚、芳香族ニトロ化合物と一般式(A)で表される化合物との反応に際しては、有機溶媒の不存在下で実施することもでき、さらには、有機溶媒の存在下で実施することもできる。

【0064】本発明に用いる有機溶媒としては、反応に対して不活性な有機溶媒であれば任意に使用することができる。係る有機溶媒としては、例えば、ヘキサン、オクタン、デカンなどの脂肪族炭化水素系溶媒、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素系溶媒、例えば、クロロベンゼン、o-クロロトルエン、 50

(9)

15

m-クロロトルエン、p-クロロトルエンなどのハロゲン化芳香族炭化水素系溶媒、例えば、クロロホルム、エチレンジクロライドなどのハロゲン化炭化水素系溶媒、例えば、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジブチルエーテル、アニソール、ジフェニルエーテルなどのエーテル系溶媒、例えば、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、アセトニトリルなどの非プロトン性極性溶媒などを挙げることができるが、これらに限定されるものではない。尚、これらの有機溶媒は、単独で使用してもよく、あるいは複数併用してもよい。

【0065】本発明において、芳香族ニトロ化合物と一般式(A)で表される化合物との反応によって、フルオロ置換芳香族化合物を製造する場合、フッ素アニオンを含むイオン性物質の使用量は、実際に反応を行う基質や、フッ素アニオンを含むイオン性物質の種類によって、必要量が異なる。フッ素アニオンを含むイオン性物質は、芳香族ニトロ化合物のフッ素に置換されるニトロ基に対して好ましくは0.01当量以上あればよく、反応効率及び経済性を考えると、1~10当量使用することがさらに好ましく、1~2当量使用することが特に好ましい場合が多いが、本発明はこれに限られるものではない。

【0066】本発明において、フッ素アニオンを含むイオン性物質は、そのまま用いることも、芳香族ニトロ化合物、一般式(A)で表される化合物及び/又は反応溶媒と、あらかじめ混合した状態で用いることも、反応を行いながら徐々に添加しながら用いることもできる。

【0067】反応に際し、芳香族ニトロ化合物および一般式(A)で表される化合物は、それぞれ、そのまま(ニート)使用することもでき、さらには有機溶媒に溶解した状態で使用することもできる。

【0068】また、反応効率を考慮すると、反応に用いる芳香族ニトロ化合物および一般式(A)で表される化合物、さらには、有機溶媒は、水を含有していないことが望ましく、所望に応じて、反応に先立って、脱水処理を施すことは好ましい場合がある。

【0069】さらに、反応に際しては、芳香族ニトロ化合物、一般式(A)で表される化合物及び反応生成物であるフルオロ置換芳香族化合物を得る反応に悪影響を与えないものであれば任意に存在していてもよく、本発明の製造方法は、塩基、相間移動触媒等の存在下で実施することもできる。特に、テトラアルキルアンモニウム塩、テトラアルキルホスホニウム塩等の相間移動触媒の存在は、反応速度向上の点で、好ましい場合がある。

【0070】反応は、常圧下で実施することができるが、所望に応じて、減圧下または加圧下で実施することもできる。

【0071】反応は、芳香族ニトロ化合物及び一般式(A)で表される化合物の分解温度未満で、かつ反応が効率よく進行する温度がよい。好ましくは室温~200

16

℃、さらに好ましくは100~180℃、特に好ましくは140℃~160℃で実施される。

【0072】尚、反応速度は、例えば反応温度等の条件によっても異なるが、反応の経過は、プロトンNMRスペクトル、ガスクロマトグラフィー(GC)、ガスクロマトグラフィー-マススペクトロメトリー(GC-MS)、高速液体クロマトグラフィー(HPLC)等の公知の分析手段により、芳香族ニトロ化合物、一般式

(A)で表される化合物または/及び反応生成物であるフルオロ置換芳香族化合物の変化率を確認することができるので、反応時間は、これらの分析手段により所望に応じて決定することができる。好ましくは、約1~約48時間、さらに好ましくは、約2~約24時間で実施される。

【0073】また、芳香族ニトロ化合物と一般式(A)で表される化合物との反応は、アルゴンガス、窒素ガス、ヘリウムガス等の不活性ガスの存在下で実施することは好ましい。

【0074】反応に用いる反応容器の材質は、反応条件(温度・圧力)下で使用でき、芳香族ニトロ化合物、一般式(A)で表される化合物及び有機溶媒、さらには反応生成物などと反応しないか、ほとんど反応しない材質のものから任意に選択することができる。反応容器の材質としては、例えば、ガラス、ポリエチレン、ポリプロピレン、またはフッ素樹脂(例えば、テフロン(商品名))などを挙げることができる。

【0075】芳香族ニトロ化合物及び一般式(A)で表される化合物の反応後は、反応溶液(反応終了液)から、例えば、蒸留、抽出、分液または濃縮などの公知の方法、さらにはこれらの複数の方法を用いて、目的とするフルオロ置換芳香族化合物を分離、精製することができる。

【0076】本発明の具体的な実施態様としては、例えば、原料の芳香族ニトロ化合物、一般式(A)で表される化合物、フッ素アニオンを含むイオン性物質、および必要に応じてフッ化アンモニウム塩、フッ化ホスホニウム塩あるいは触媒を所定のモル比で反応容器に装入し、所定の反応温度で攪拌し続け、好ましくは窒素などの不活性ガスの存在下、反応させる方法などを挙げることができる。尚、有機溶媒の存在下で実施することもでき、その際、芳香族ニトロ化合物及び一般式(A)で表される化合物、及びその他反応に用いる化合物の一部または全てを、あらかじめ有機溶媒に溶解して使用してもよく、あるいはそのまま(ニート)使用することもできる。ただし、本発明の実施態様は、ここに記述されたものに限られるものではない。

【0077】

【実施例】以下、実施例及び比較例により本発明をさらに詳細に説明するが、勿論、本発明はこれに限定されるものではない。

(10)

17

【0078】実施例1

3-フルオロニトロベンゼンの製造例

ガラス製の50mlの三つ口フラスコ（反応容器）に攪拌装置を取り付け、密閉し、窒素で充填した。次に、三つ口フラスコに窒素を流しながら、1, 3-ジニトロベンゼン4.0gとスプレードライフッ化カリウム（和光純薬品）1.0gを入れた後、室温にて、攪拌しながら2, 2-ジフルオロ-1, 3-ジメチルイミダゾリジン5.2gを滴下した。続いて、上記フラスコ中を窒素微加圧にしながら、オイルバスにて150℃まで昇温し、15時間攪拌した。その後、得られた反応終了液を水とアセトニトリルで希釈し、行ったガスクロマトグラフィー-マススペクトロメトリー（GC-MS）分析の結果から、3-フルオロニトロベンゼンが生成（親イオン141）したことを確認した。また、HPLC分析の結果、原料である1, 3-ジニトロベンゼンの転化率は31%、原料1, 3-ジニトロベンゼンに対し、3-フルオロニトロベンゼンの収率は30%（選択率97%）であった。

【0079】比較例1

1, 3-ジニトロベンゼンとスプレードライフッ化カリウムの反応
2, 2-ジフルオロ-1, 3-ジメチルイミダゾリジンの代わりに溶媒として1, 3-ジメチル-2-イミダゾ

18

リジノン5mlを用いたほかは、実施例1と同様に反応、分析を行った。分析の結果、原料である1, 3-ジニトロベンゼンの転化率は4%、原料1, 3-ジニトロベンゼンに対し、3-フルオロニトロベンゼンの収率は2%であった。

【0080】比較例2

1, 3-ジニトロベンゼンと2, 2-ジフルオロ-1, 3-ジメチルイミダゾリジン5.2gの反応
スプレードライフッ化カリウムを用いないほかは、実施例1と同様に反応、分析を行った。分析の結果、原料である1, 3-ジニトロベンゼンの転化率は11%、原料1, 3-ジニトロベンゼンに対し、3-フルオロニトロベンゼンの収率は11%であった。

【0081】実施例2

3-フルオロニトロベンゼンの製造例

スプレードライフッ化カリウムの使用量を、1.0gから3.0gに変更したほかは、実施例1と同様に反応、分析を行った。分析の結果、原料である1, 3-ジニトロベンゼンの転化率は83%、原料1, 3-ジニトロベンゼンに対し、3-フルオロニトロベンゼンの収率は66%であった。

【0082】

【発明の効果】本発明により、フルオロ置換芳香族化合物の製造方法を提供することが可能になった。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4H006 AA02 AC30 BA02 BA37
4H039 CA51 CD90